

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-131237

(43)Date of publication of application : 24.05.1989

(51)Int.Cl.

C08G 73/00

(21)Application number : 62-207658

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 20.08.1987

(72)Inventor : TAMURA SHOHEI
SASAKI SADAMITSU
ABE MASAO

(30)Priority

Priority number : 62179572 Priority date : 17.07.1987 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE ORGANIC POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer suitable as a plastic battery, electrochromic display element, etc., by adding a specific oxidizing agent and a protonic acid to a monomer and subjecting the monomer to chemical oxidative polymerization.

CONSTITUTION: The objective polymer having an electrical conductivity of $\geq 10^{-6}$ S/cm is produced by dissolving (A) a monomer such as aniline (derivative) in a reaction medium (e.g. water or acetone), adding (B) an oxidizing agent (e.g. hydrogen peroxide) which does not form anionic species after being reduced by the reaction and (C) a protonic acid (e.g. hydrochloric acid) having an acid dissociation constant pK_a of ≤ 3.0 and subjecting the monomer to chemical oxidative polymerization at a standard electrode potential of ≥ 0.6 V. The amounts of the components B and C are preferably equivalent and 1.5W10 times mol based on the component A, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-131237

⑪ Int.Cl.⁴
C 08 G 73/00

識別記号
NTB

庁内整理番号
8016-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 導電性有機重合体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-207658

⑯ 出 願 昭62(1987)8月20日

優先権主張 ⑰ 昭62(1987)7月17日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭62-179572

⑳ 発 明 者 田 村 正 平 神奈川県横浜市港南区丸山台2丁目38番25号

㉑ 発 明 者 佐 々 木 貞 光 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内

㉒ 発 明 者 阿 部 正 男 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内

㉓ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 牧 野 逸 郎

明 細 書

1. 発明の名称

導電性有機重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アニリン、その誘導体又はこれらの塩を酸化剤を用いて化学酸化重合して、ドーパントとしての電解質イオンを含み、電導度が 10^{-4} S/cm以上である導電性有機重合体を製造する方法において、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が0.6 V以上であると共に、水に可溶性である場合には、その水溶液が中性であり、更に、自身が還元された後にアニオン種を生成しない酸化剤と、酸解離定数 pKaが3.0以下であるプロトン酸とを組み合わせ用いることを特徴とする導電性有機重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、導電性有機重合体の製造方法に関し、詳しくは、アニリン又はその誘導体の酸化重合に

より得られる導電性有機重合体であつて、選定された電解質イオンのみをドーパントとして有する導電性有機重合体を製造する方法に関する。

従来の技術

アニリン、その誘導体又はこれらの塩を酸化剤を含む酸化液中にて化学酸化重合して、ドーパントとしての電子受容体を含み、電導度が 10^{-4} S/cm以上である導電性有機重合体を製造する方法は既に知られており、更に、かかる化学酸化重合による導電性有機重合体の製造において、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が0.6 V以上である酸化剤が特に好適に用いられることも、既に特開昭61-258831号公報に記載されている。

他方、一般に、導電性有機重合体の用途として、近年、例えば、プラスチック・バッテリー、エレクトロクロミック・ディスプレイ等が提案されている。これらは、導電性有機重合体のドーパントである電解質イオンが重合体内に取り込まれたり、

特開平1-131237(2)

放出されたりするドーピング及び脱ドーピングを利用するものである。かかる用途の場合、導電性有機重合体は、水系で用いられることもあるが、多くは、有機溶剤系で用いられる。そこで、前記アニリンやその誘導体を酸化重合して得られる導電性有機重合体を例えば上記したようなプラスチック・バッテリーやエレクトロクロミック・ディスプレイへの用途において、有機溶剤中で用いる場合には、重合体にドーパントとして含まれる電解質イオンが有機溶剤に可溶性であることが必要であり、かかる電解質イオンとしては、例えば、過塩素酸イオンやホウフッ化水素酸イオン等が好ましく用いられる。また、ドーパントとして、高分子電解質イオンも好ましく用いられる。

発明が解決しようとする問題点

しかし、例えば、酸化剤として、ペルソオキソ二硫酸アンモニウムを用いる場合、プロトン酸として過塩素酸を用いても、酸化重合後に得られる導電性有機重合体においては、ペルソオキソ二硫酸アンモニウムの分解によつて生成した硫酸イオ

ンがドーパントとして重合体に組み込まれている。しかも、ペルソオキソ二硫酸アンモニウムの水溶液は、これを放置するとき、強酸性を示すようになることがよく知られている。

本発明者らは、アニリンやその誘導体の化学酸化重合について更に詳細且つ広範に研究した結果、酸化重合条件を適切に制御することによつて、選定された所要のドーパントのみを有するアニリンやその誘導体の導電性有機重合体を化学酸化重合によつて得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

問題点を解決するための手段

本発明による導電性有機重合体の製造方法は、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を酸化剤を用いて化学酸化重合して、ドーパントとしての電解質イオンを含み、電導度が 10^{-4} S/cm 以上である導電性有機重合体を製造する方法において、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が 0.6 V 以上であると共に、水に可溶性である場合には、

その水溶液が中性であり、更に、自身が還元された後にアニオン種を生成しない酸化剤と、酸解離定数 pK_a が 3.0 以下であるプロトン酸とを組み合わせ、酸化材系として用いることを特徴とする。

本発明の方法によれば、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が 0.6 V 以上であると共に、その水溶液が中性であり、更に、自身が還元された後にアニオン種を生成しない酸化剤と、酸解離定数 pK_a が 3.0 以下であるプロトン酸とを組み合わせる酸化剤系を用いて、アニリン、その誘導体又はこれらの塩（以下、これらを単に単量体とすることがある。）を化学酸化重合することによつて、上記プロトン酸がそのままドーパントとして取り込まれている導電性有機重合体を得ることができる。

本発明の方法において用いる酸化剤は、上記のような単量体の酸化重合反応において、自身は還元されるが、その際、アニオン種を生成するものであつてはならない。上記の酸化重合によつて得

られる導電性有機重合体は π 電子共役系を含み、これが一部酸化されて正電荷を有するサイトを形成しているが、酸化剤がアニオン種を生成するときは、上記サイトに上記アニオン種が取り込まれて、プロトン酸と共に上記アニオン種もドーパントを構成し、かくして、目的とするプロトン酸のみをドーパントとして有する導電性有機重合体を得ることができないからである。

更に、本発明において用いる酸化剤は、単量体を酸化重合させ得る酸化力を有することが必要であり、かかる酸化剤としては、特開昭61-258831号公報に記載されているように、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が 0.6 V 以上であることが必要である。ここに、本発明の方法においては、標準電極電位は、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ のように、その還元半電池反応にプロトンが関与する場合は、プロトンが関与する反応における標準電極電位によるものとする。このような標準電極電位は、例えば、「CRCハンドブック・オブ・ケミストリ

ケトン類、エーテル類又は有機酸類が用いられ、また、水非混和性有機溶剤としては、クロロホルム、四塩化炭素、炭化水素等が用いられる。

本発明による導電性有機重合体の好ましい製造方法は、アニリン若しくはアルキルアニリン又はこれらの塩をプロトン酸を含む反応媒体中に溶解させ、この溶液に酸化液（酸化剤とプロトン酸と反応媒体を含む液）を加えて、酸化重合させる方法である。しかし、アニリン、その誘導体又はこれらの塩及びプロトン酸を溶解させた溶液中に所量の酸化剤（溶液又は粉末）を加えてもよい。また、酸化液中にアニリン、その誘導体又はこれらの塩を溶解させた溶液を添加してもよい。プロトン酸は、アニリン又はその誘導体の溶液及び／又は酸化液中に含有させればよい。

反応温度は溶剤の沸点以下であれば特に制限されないが、反応温度が高温になるほど、得られる酸化重合体の導電性が小さくなる傾向があるので、高い導電性を有する重合体を得る観点からは常温以下が好ましい。

て、前述したように、反応系中に存在するプロトン酸をドーパントとして含み、電導度が 10^{-4} S/cm 以上である。

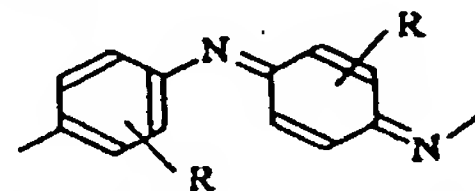
このような本発明の方法によるアニリン又はその誘導体の酸化重合体は、乾燥した粉末状態において、通常、緑色乃至黒緑色を呈し、一般に導電性が高いほど、鮮やかな緑色を呈している。しかし、加圧成形した成形物は、通常、光沢のある青色を示す。

本発明の方法による導電性有機重合体は水及び殆どの有機溶剤に不溶性であるが、通常、濃硫酸に僅かに溶解し、又は溶解する部分を含む。濃硫酸への溶解度は、重合体を生成させるための反応方法及び反応条件によっても異なるが、通常、0.2～10重量%の範囲であり、殆どの場合、0.25～5重量%の範囲である。但し、この溶解度は、特に高分子量の重合体の場合には、重合体が上記範囲の溶解度を有する部分を含むとして理解されるべきである。

更に、本発明による重合体は、97%濃硫酸の

本発明の方法においては、酸化液添加後、直ちに重合体が析出する場合があるが、通常は、数分程度の誘導期間を経た後、反応が開始され、重合体が析出する。いずれにしても、反応は短時間で終了するが、通常、その後数分乃至数時間、熟成のために攪拌してもよい。次いで、反応混合物を大量の水中又は有機溶剤中に投入し、重合体を濾別し、濾液が中性になるまで水洗した後、アセトン等の有機溶剤にてこれが着色しなくなるまで洗滌し、真空乾燥して、本発明による導電性有機重合体を得る。

本発明の方法によつて、アニリン、その誘導体又はこれらの塩を酸化重合して得られる導電性有機重合体は、一般式



（但し、Rは水素又はアルキル基を示す。）

で表わされるキノンジイミン構造体を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の重合体であつ

0.5g/dl溶液が30℃において0.1～1.0の範囲の対数粘度を有し、殆どの場合、0.2～0.6である。この場合においても、特に高分子量の重合体の場合には、濃硫酸に可溶性の部分が上記範囲の対数粘度を有するとして理解されるべきである。

発明の効果

以上のように、本発明の方法によれば、標準電極電位が0.6V以上であると共に、水に可溶性である場合には、その水溶液が中性であり、更に、自身が還元された後にアニオン種を生成しない酸化剤と、酸解離定数 pK_a が3.0以下であるプロトン酸とを組み合わせ用いて、アニリン又はその誘導体を酸化重合することによつて、キノンジイミン構造を主たる繰返し単位として有する実質的に線状の高分子量重合体であつて、既にその酸化重合段階で上記プロトン酸であるドーパントのみによつてドーピングされている導電性有機重合体を得ることができる。

従つて、本発明の方法によれば、有機溶剤中でドーピング及び脱ドーピングを行なうプラスチック

ク・バッテリーやエレクトロクロミック表示素子のための導電性有機重合体を容易に得ることができる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

1 ℓ 容量のセパラブル・フラスコ中に蒸留水 190 g と 60% 過塩素酸 25.1 g (0.15 モル) とを入れ、攪拌下にこれにアニリン 14.0 g (0.15 モル) を溶解させ、氷水浴中で 5℃ まで冷却した。

別に、500 ml 容量ビーカーに蒸留水 210 g と 60% 過塩素酸 62.8 g (0.375 モル) とを入れ、更に、これに重クロム酸アンモニウム 12.6 g (0.05 モル) を加え、溶解させた後、氷水浴中で 5℃ まで冷却した。

このようにして調製した酸化液を滴下ろうとにて前記アニリン溶液に攪拌下に滴下した。反応液

は、最初、黄色に着色し、次いで、緑色がかかり、約 5 分後には黒緑色を呈すると共に、沈殿を生じた。酸化液を 30 分間を要して滴下した後、更に、1.5 時間攪拌を続けた。この後、得られた反応混合物をアセトン 1.2 ℓ 中に投入し、磁気攪拌子にて攪拌した後、沈殿を濾別した。洗浄液が中性になるまで、沈殿を蒸留水にて繰り返して洗浄した後、濾別し、次いで、洗浄液が無色になるまで、沈殿をアセトンにて繰り返して洗浄し、濾別した。この後、デシケータ中にて 5 時間、真空乾燥して、緑色粉末として導電性有機重合体を得た。

この粉末を粉碎した後、赤外分光光度計用錠剤成形機にて圧力 6000 kg/cm² で直径 13 mm のディスクに加圧成形した。幅約 1 mm の鋼箔 4 本を銀ペースト又はグラフアイトペーストでディスクの四隅に接着し、空气中でファン・デル・ボウ法に従って測定した結果、電導度は 1.5 S/cm であつた。

また、上記導電性有機重合体の赤外線吸収スペクトルを第 1 図に示す。このスペクトルには、ド

ーバントである過塩素酸に基づく 1120 cm⁻¹ の吸収が認められる。

実施例 2

(ポリビニルスルホン酸の合成)

ビニルスルホン酸ナトリウムの 25% 水溶液 (東京化成工業製) 160 g からロータリー・エバポレータにて水を留去し、87 g (濃度 46%) まで濃縮した。

このビニルスルホン酸ナトリウムの濃縮水溶液の全量を攪拌機、窒素導入装置及び冷却管を備えたセパラブル・フラスコに入れ、窒素導入装置から窒素を溶液中に 10 分間吹き込んだ。

蒸留水 12.3 g にペルオキソ二硫酸カリウム 0.213 g と亜硫酸ナトリウム 0.108 g を溶解させたレドックス系開始剤水溶液を調製し、これを上記フラスコ中に加え、室温にて攪拌を続けた。約 1 時間後に溶液の粘度が上昇したことが認められた。

3 時間反応させた後、得られた反応混合物をメタノール 700 ml 中に攪拌下に投入すると、白色

沈殿を生じた。この沈殿をガラス・フィルターにて濾別し、メタノールで十分に洗浄した後、デシケータ中で 8 時間真空乾燥して、ポリビニルスルホン酸ナトリウム 33.6 g (収率 84%) を白色粉末として得た。

この重合体の対数粘度 (0.5 g/dl、30℃、水中) は 0.20 であつた。ウベローデ粘度計を用いて、濃度を希釈しながら、粘度測定を行なうと、低濃度になるにつれて、対数粘度及び還元粘度共に上昇する所謂低濃度異常の現象を示した。これは、得られた重合体が高分子電解質であることを示している。

次に、このビニルスルホン酸ナトリウム 13 g を蒸留水 74 g に溶解し、15% 水溶液を調製した。H 型カチオン交換樹脂 (ダウ・ケミカル社製 DOWEX 50WX2, H 型) を充填したガラス・カラムを蒸留水にて十分洗浄し、留出液が中性になつたことを確認した後、このカラムに上記ポリビニルスルホン酸ナトリウム水溶液を定量ポンプにてカラムに供給し、留出液が酸性に変化した時点から留

出液を採取し、次いで、中性になるまで採取を続けた。但し、ポリビニルスルホン酸ナトリウム水溶液をカラムに加え終った後は、蒸留水を定量ポンプにてカラムに送り続けておいた。

この留出液約200mlをロータリー・エバポレータで処理して、水分を留去し、得られた水飴状物を80℃で5時間真空乾燥し、残存水分を完全に留去して、茶色の水飴状物としてポリビニルスルホン酸10gを得た。

(ポリビニルスルホン酸がドーピングされたアニリン酸化重合体の合成)

200ml容量のガラス製反応容器に蒸留水81gを入れ、これに上記ポリビニルスルホン酸8.65gを加えて、溶解させた。得られた溶液は、強い酸性を示した。

このポリビニルスルホン酸水溶液にアニリン3.73g(0.04モル)を加え、攪拌下に溶解させた。氷水で冷却し、5℃の温度にて、二酸化マンガ粉末3.48g(0.04モル)を反応容器中へ少量ずつ加えた。二酸化マンガを加えた直後に

反応液は緑色に着色し、その後、直ちに黒緑色固体が生成した。約30分を要して二酸化マンガを加え、その後、更に1.5時間攪拌を続けた。

反応終了後、反応混合物を蒸留水500ml中に加え、アニリン酸化重合体粉末をガラス・フィルターG4にて濾別し、これを蒸留水中、超音波洗浄した。新たな蒸留水を用いて、同様に超音波洗浄を2回繰り返した。これによつて、水は中性となつたことを確認した。

次いで、重合体粉末を洗浄液が無色になるまで、アセトンによる洗浄を繰り返し、この後、デシケータ中で室温にて5時間真空乾燥して、アニリン酸化重合体3.99gを鮮やかな緑色粉末として得た。この重合体は、元素分析の結果、イオウを6.1%含む。また、ファン・デル・ボー法による電導度は、0.64S/cmであつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法によつて得られた導電性有機重合体の一例(ドーバントとして過塩素酸を有する。)の赤外線吸収スペクトルを示す。

第1図

